

OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEMBER**Publication number:** JP62016193**Publication date:** 1987-01-24**Inventor:** KIMURA KUNIO; TAKAO MASATOSHI; AKAHIRA NOBUO; TAKENAGA MUTSUO**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:**- **International:** G11B7/243; G11B7/24; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24- **European:** G11B7/243**Application number:** JP19850155787 19850715**Priority number(s):** JP19850155787 19850715**Report a data error here****Abstract of JP62016193**

PURPOSE: To provide an optical information-recording member capable of recording and reproducing information at high speed and in high density, by providing a thin optical recording film comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element and the oxygen content being in specified ranges. **CONSTITUTION:** The optical information-recording member comprises the thin optical recording film comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element being 3-38atom% and the oxygen content being 20-60atom%. A thin film having a basic composition obtained by adding an element selected from Ni, Pt, Co and Cr to TeO_x, which is a mixture of Te and TeO₂, and the atomic ratio of Te, O and the added element in the film is controlled, whereby an optical recording medium capable of high-speed recording and reproduction can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-16193

⑫ Int.Cl. 4

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

7447-2H
A-8421-5D

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学情報記録部材

⑮ 特願 昭60-155787

⑯ 出願 昭60(1985)7月15日

⑰ 発明者 木村 邦夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者 高尾 正敏	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者 赤平 信夫	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者 竹永 誠生	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出願人 松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑰ 代理人 弁理士 芝崎 政信		

明細書

1. 発明の名称

光学情報記録部材

2. 特許請求の範囲

(1) テルルと、酸素と、ニッケル、白金、コバルトおよびクロームのなかから選択された元素よりなり、この選択された元素の含有量が3～38 atm%であつて、前記酸素の含有量が20～60 atm%であるところの光学記録薄膜を備えていることを特徴とする光学情報記録部材。

(2) 前記ニッケル、白金、コバルトおよびクロームのなかから選択された元素の含有量が8～35 atm%であつて、前記酸素の含有量が30～55 atm%であることを特徴とする特許請求の範囲(1)の光学情報記録部材。

(3) 前記酸素が TeO_x として含まれていることを特徴とする特許請求の範囲(1)の光学情報記録部材。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕本発明は光、熱等を利用する光学的情報の記録、再生を行なう光学情報記録部材に関するものであつて、その目的とするところは、高密度かつ高密度に記録、再生を行なうことのできる光学情報記録部材を提供することにある。

レーザ光線を利用して高密度な情報の記録、再生に用いる記録媒体には、基板上に Te と TeO_x の混合物である TeO_x ($0 < x < 2$) を主成分とする薄膜を設けたもの(特開昭50-46317号公報、特開昭50-46318号公報、特開昭50-46319号公報、米国特許第3971874号明細書)があり、その添加成分には PbO_x ($0 < x < 1$)、 SbO_x ($0 < x < 1.5$)、 VO_x ($0 < x < 2.5$) 等が使用されている。このような記録媒体は再生用の光ビームの照射において透過率変化を大きく得ることができる。

しかし、記録、再生装置の小型化、簡易化を図る場合に使用し得るレーザ光源の出力には限度があり、出力 20 mW 以内の小型の He-Ne レ

レーザ発振装置、半導体レーザ発振装置等を使用して記録、再生を行なうには従来の TeO_x ($0 < x < 2$) を主成分とする薄膜を備えた記録媒体では感度が不十分である。また、情報を反射光量変化で再生する場合には十分な変化量が得られない。この欠点を補うものとして、 TeO_x ($0 < x < 2$) に、融点の低い添加材料を適用し、状態変化のスレッショールド温度を下げる試み、例えば TiO_x ($0 < x < 1.5$) (Ti_2O 融点 300°C) を添加する方法があり、また一方状態変化に伴う光学特性の変化を大きくするために、媒体の屈折率を大きくする方法がある。このため、イオン分極率および密度の大きい添加材料を用いる試みがなされている。例えば BiO_x 、 InO_x ($0 < x < 1.5$) 等である。

これらの方針によつて、 TeO_x を主成分とする記録媒体は、半導体レーザによる記録、反射光量変化による再生等が可能となつたが情報社会の進展に伴ない、情報伝達の高速度が要求されるようになり記録速度、再生速度のより以上

速く終了させるかということが大きな要素であると考えられる。ところで従来の TeO_x 系薄膜においては、記録時に Te 粒子が状態変化を起こす場合、 TeO_x のバリアがあるため安定な結晶状態になるための構造緩和に若干の時間を要する場合があつた。こうした記録部材は、情報として映像などを記録する場合は何ら問題にはならないが、高速の応答性を必要とするコンピュータ用ディスクとして用いる場合などは、機器設計上の制限が加わり好ましくない。

本発明は、 Te と TeO_x の混合物である TeO_x [Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr より選択された元素を添加したもの]を基本組成とする薄膜を記録層とし、かつ膜中の Te 、 O と前記選択された添加元素の原子数の割合を制御することにより、従来の TeO_x 系記録薄膜よりも、はるかに高速の記録、再生を可能とする光学記録媒体を得ることができる。

Te もしくは Te と TeO_x の混合物に第3の物質を添加して光学記録媒体の特性を向上させた従来例がある。しかしそれらは、 Ge や Sn 、 Pb 、

の高速化およびそれに伴なう記録感度の向上が必要となつてゐる。本発明はこの要請に答えることを発明の目的とするものである。

[発明の構成] 本発明の光学情報記録部材は、テルルと、酸素と、ニッケル、白金、コバルトおよびクロームのなかから選択された元素よりなり、この選択された元素の含有量が 3~38 atm % であつて、前記酸素の含有量が 20~60 atm % であるところの光学記録薄膜を備えていることを特徴とする。

以下その技術的内容を具体的に説明する。 TeO_x と Te の混合物である TeO_x 薄膜は、レーザ光等の高密度な光を照射するとその光学定数が変化し、見た目に黒くなる。この変化を利用して情報を光学的に記録、再生するのであるが、この変化は、光照射-吸収-昇温というプロセスを経て、膜中の Te 粒子の状態変化、すなわち、結晶粒が成長することによる光学的変化に基づくものではないかと考えられる。そこで、記録速度を高めるためには、この状態変化をいかに

Si 、 Sb 、 Se などの比較的共有結合性の強い元素で、 Te もしくは Te と TeO_x の混合物と容易にガラス状態を作りやすい物質に限られていた。これに対し本発明は、添加する物質として金属結合性の強い元素の内より特に Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr を選択している。これらの元素は TeO_x 系薄膜において記録時、 Te の状態変化を促進するものであつて、結晶核のような作用をしていると考えられ、高速で記録を完了するために少量で大きな効果が得られると推察される。また記録時高速で Te の状態変化が完了することは、例えばレーザ光の照射部が軟化あるいは溶融すると考えたとき、膜の粘性が小さいうちに状態変化が完了することを意味しており、したがつて結晶性のより進んだ Te の結晶粒子が生成されていると推察される。その結果として再生光のより大きな反射率変化が得られ、高い CN 比が得られると考えられる。また、 TeO_x は本発明の選択された添加元素を添加することによつて光の吸収効率が大きくなる。そしてより低いパワーのレー

ザ光でも書き込みが可能となり高感度となる。さらにこれらの添加元素はその性質上酸化を受けないために従来の TeO_x 膜の優れた耐湿性を損なうことはない。

本発明は、 Te 、 O と Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr より選択される元素を必須成分として構成されるが、 膜の光学的特性、 並びに耐熱性を改良するために Ge 、 Sn 、 Al 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Se 、 Bi 、 In 、 Pb 、 Si 、 Sb 、 As 、 V より選択される元素を一種以上添加することがある。本発明の光学情報記録部材は、 記録・再生のみの記録材料としての機能のほかに情報の書き換えが可能な記録材料にも応用できるので、 この場合は上述した元素を少なくとも一種以上添加して消去特性を改善させることが必要になる。

本発明における添加元素 (Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr) の添加量は、 構成元素の総和に対して $3 \sim 38 \text{ atm\%}$ が適当である。これらの添加元素は TeO_x の Te と部分的に結合して (NiTe 、 NiTe_2 、 PtTe 、 PtTe_2 、 CoTe 、 CrTe) 非晶質の状態で存在して

多い程、 耐湿性が優れている。したがつて膜中では、 酸素の含有量が多い程、 望ましいことになるが、 多すぎると Te と添加元素の含有量が、 相対的に小さくなるので、 膜の光吸収効率が低下して感度が低下すると共に、 記録前後における反射率の変化量が小さくなつて高い CN 比が得られなくなる。本発明における酸素の含有量は、 Te 、 O と添加元素の総和に対して $20 \sim 60 \text{ atm\%}$ であるがその理由は 20 atm\% 以下は耐湿性が低下し、 60 atm\% 以上は記録感度が低下するからである。

本発明の光学情報記録部材を第 1 図によつて説明する。同図において、 1 は基板で、 金属 (アルミニウム、 銅等)、 ガラス (石英、 バイレックス、 ソーダガラス等)、 あるいは樹脂 (ABS 樹脂、 ポリスチレン、 アクリル、 ポリカーボネート、 塩ビ等、 又透明フィルムとしては、 アセテート、 テフロン、 ポリエスチル等) が使用される。なかでもポリカーボネート、 アクリル板等は透明性がすぐれており、 記録した信号

いるものと考えられる。これがレーザなどで加熱されると非晶質の状態から結晶質となり、 光学的変化をもたらす。 Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr と Te との化合物は必ずしも量論組成でいる必要はなく、 例えば $\text{NiTe} - \text{Te}$ の合金組成で存在していればよく、 NiTe の役割は結晶核となり全体の結晶化速度を促進させると考えられる。したがつて添加元素の添加量は Te より少なくても充分である。しかし添加量が 3 atm\% 以下になると膜中での結晶核が少くなり結晶化の高速性は期待できない。また、 添加量が多くなると光の吸収効率が向上し、 記録感度は良好となるが、 38 atm\% を越えると膜中の Te の相対量が減少し、 記録前後の反射光量変化が低下する。したがつて Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr の添加量は $3 \sim 38 \text{ atm\%}$ の範囲とする必要がある。

次に酸素の含有量について説明する。本発明においては、 酸素のほとんどは Te と化合して TeO_2 を形成している。 TeO_2 の存在量は、 膜の耐湿性を左右する上で重要であり、 TeO_2 の量が

を光学的に再生する際に有効である。2 は記録薄膜で、 基板 1 上に蒸着、 スパッタリング等によつて形成される。蒸着には抵抗加熱による方法と電子ビームによる方法とがあるがどちらも使用可能である。しかし、 蒸着の制御性、 量産性等から考えると電子ビーム法の方が優れている。

以下電子ビーム法を用いて、 Te 、 O と Ni 、 Pt 、 Co 、 Cr より選択された添加元素からなる薄膜の製造法について述べる。基板上に Te と TeO_2 と添加元素の混合物を形成するために 3 源蒸着の可能な蒸着機を用いて、 それぞれのソースから TeO_2 と Te と添加元素とを蒸着する。しかし、 2 源ソース又は 1 源ソースでも可能である。2 源ソースを用いる場合は、 一方から添加元素を蒸着し、 他方からは TeO_2 と TeO_2 を一部還元する作用を有する作用を有する金属粉末、 例えば、 Al 、 Cu 、 Fe 、 などを混在させ、 所定の温度で熱処理したもの用いて、 TeO_2 と Te とを同時に蒸着して基板上に TeO_2 、 Te および添加元素の

混合物を形成する。また1源ソースを用いる場合は、前記2源ソースを用いる場合のTeO₂とTeを蒸着する側のソースに添加元素を混在させて、TeO₂、Teおよび添加元素を1源より蒸着する。

〔実施例1(添加元素がNiの場合)〕3源蒸着の可能な電子ビーム蒸着機を用いて、TeO₂、Te、Niをそれぞれのソースから、150 rpmで回転する厚さが1.1mm、直径が200mmのアクリル樹脂基板上に蒸着を行ない、光ディスクを試作した。蒸着は真空度 1×10^{-5} Torr以下で薄膜の厚さは1200Åとした。各ソースからの蒸着速度は記録薄膜中のTe、O、Niの原子数の割合を調整するためいろいろと変化させた。

上記方法により作成した種々の光ディスクのオージェ電子分光法(以下AESと略す)による元素分析結果と、1800 rpmで回転する光ディスクの中心から75mmの位置に、記録完了時に最もCN比が大きくなるようなレーザパワーで書き込んだ単一周波数5MHzの信号の、記録後33msec(レーザ光を照射してから光ディスクが1回転

するのに要する時間)経過時のCN比と2min(すべての光ディスクで記録は完了していた)経過時のCN比、および耐湿性試験の結果は第1表に示すとおりである。

(以下余白)

第1表

ディスク	AES元素分析結果(atm%)			信号記録のCN比(dB)	耐湿性	総合評価
	Te	O	Ni			
1	28	60	12	40	41	○
2	39	55	6	50	50	○
3	36	48	16	55	55	○
4	27	35	38	50	50	○
5	20	34	46	45	45	○
6	43	49	8	54	54	○
7	54	42	4	54	55	○
8	34	42	24	52	52	○
9	33	32	35	51	51	○
10	60	38	3	53	55	○
11	49	33	18	57	57	○
12	66	30	3	55	57	○
13	66	20	14	51	51	△
14	72	18	10	54	54	×
15	69	23	8	56	56	○
16	73	17	10	55	55	×
17	50	30	20	60	60	○
18	68	32	0	50	55	○
19	61	39	0	47	52	○
20	48	52	0	39	47	×

第2図は前記記録再生試験に使用した装置の概要を示している。半導体レーザ14を出た波長830 nmの光は第1レンズ15によって類似平行3となり第2のレンズ4で丸く整形された後、第3のレンズ5で再び平行光になり、ミラー6で光軸を変換された後ハーフミラー11を介して第4のレンズ7で、光ディスク8上に波長限界約0.8 μmの大きさのスポット9に集光される。この円スポット9によつて照射された光ディスク8上の記録層はTeの状態変化による黒化変態によつて記録が行なわれる。ここで半導体レーザを変調して光ディスク上に情報信号を記録することができる。信号の検出は、光ディスク面8からの反射光10をハーフミラー11で受け、レンズ12を通して光感応ダイオード13で検出した。

第1表においてレーザ光照射33msec後より2min後の方が、CN比が大きいものは、33msec後はまだ薄膜中でTeの結晶粒の成長が進んでいるものと考えられ記録がまだ完了していないことを

示し、レーザ光照射後 33 msec 後と 2 msec 後で CN 比が同じものは 33 msec 後に記録が完了していることを示している。

耐湿性試験は光ディスク作製時にガラス基板上 ($18 \times 18 \times 0.2$ mm) にも記録薄膜を蒸着して耐湿性試験用サンプルとし、50°C, 90% RH中に放置することにより行ない、第1表における耐湿性評価は、10日目の状態が顕微鏡観察で何ら変化の認められないものが○で、多少の変化が認められたものが△、結晶化が進んで黒い模様が認められたもの、あるいは膜中の Te が酸化して透過率が増大したものを×とした。

第1表から明らかのように、記録完了後の CN 比が 50 dB 以上で、かつレーザ光照射 33 msec 後には記録が完了しており、かつ耐湿性の良好な Te-O-Ni 系薄膜の組成（総合評価において△以上）は、Pd が 3 ~ 38 atm% で、酸素は 20 ~ 60 atm% である。さらに好ましい組成（総合評価で○）は、Ni が 8 ~ 35 atm%、O は 30 ~ 55 atm% であることがわかる。

〔実施例2（添加元素が Pt の場合）〕2 源ソースにより蒸着可能な電子ビーム蒸着機を用いて一方のソースから Pt を、他方のソースから Te と TeO_2 とを蒸着して光ディスクを作製した。ここで一つのソースから Te と TeO_2 とを同時に蒸着した方法について説明する。まず出発原料として TeO_2 85 wt%、Al 15 wt% を少量のアルコールを用いて混合し、その粉末 25 g を石英ポートに乗せ、電気炉により 700°C で N_2 ガス気中ににおいて 2 時間焼成して TeO_2 の一部を還元し、この焼成物を粉碎し、プレスして成型本（ペレット）を形成し、これを原料とした。以下、実施例1 と同様にアクリル樹脂基板上に、蒸着速度を Pt は 1 \AA/s 、(Te + TeO_2) は 20 \AA/s とし、1200 Å の記録薄膜を形成した。

上記記録薄膜を AES により元素分析した結果は、Te = 60 atm%、O = 32 atm%、Pt = 8 atm% であつた。また実施例1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 msec 後での CN 比は共に 58 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

本実施例における Ni の代わりに参考例として Ag および Cu を用いて、Te-O-Ag 系薄膜および Te-O-Cu 系薄膜を有する光ディスクを作製し、本実施例と同様の試験を行なつた結果を第2表に示す。同表から明らかのように Ag 又は Cu を添加した場合は Ni を添加した場合のような信号の高速度記録完了は得られなかつた。

第 2 表

ディスク No.	AES 元素分析結果 (atm%)			信号記録直後の CN 比(dB)		耐湿性
	Te	O	Ag	33 msec 後	2 msec 後	
21	59	39	2	45	50	○
22	52	43	5	40	43	○
23	66	27	7	46	52	○
24	49	37	14	38	44	○
25	42	36	22	35	39	○
	Te	O	Cu			
26	70	27	3	47	52	△
27	48	47	5	38	43	×
28	57	38	5	40	43	×
29	59	30	11	36	40	×
30	41	40	19	32	35	×

かつて高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

〔実施例3（添加元素が Co の場合）〕実施例2 と同様な方法を用いて Te と TeO_2 を 1 ソースとし、他を Co とした。Co の蒸着レートは 2 \AA/s で、1200 Å の記録薄膜を有する光ディスクを作製した。上記記録薄膜を AES により元素分析した結果は、Te = 57 atm%、O = 28 atm%、Co = 15 atm% であつた。また実施例1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 msec 後での CN 比は共に 53 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

〔実施例4（添加元素が Cr の場合）〕実施例2 と同様な方法を用いて Te と TeO_2 を 1 ソースとし、他を Cr とした。Cr の蒸着レートは 2 \AA/s で 1200 Å の記録薄膜を有する光ディスクを作製した。上記記録薄膜を AES により元素分析した結果は、Te = 60 atm%、O = 28 atm%、Cr = 12 atm% であつた。また実施例1 と同様の記

録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 時後での CN 比は共に 54 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

〔実施例 5 (添加元素が Ni と Pt の場合) 〕 4 源ソースにより蒸着可能な電子ビーム蒸着機を用いて一方のソースから Ni、Pt を、他方のソースから Te と TeO_2 をそれぞれ独立蒸着し光ディスクを作製した。Te ; 15 Å/S, TeO_2 ; 6 Å/S, Ni ; 1 Å/S, Pt ; 1 Å/S 上記記録薄膜を AES により元素分析した結果は、Te = 40 atm %, O = 42 atm %, Ni = 10 atm %, Pt = 8 atm % であつた。また実施例 1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 時後での CN 比は共に 60 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

〔実施例 6 (添加元素が Ni と Co の場合) 〕 実施例 5 の Pt の代りに Co を 1 Å/S で蒸着してディスクを作成した。上記記録薄膜を AES によ

7 atm % であつた。また実施例 1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 時後での CN 比は共に 56 dB であつて高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

〔発明の効果〕 以上述べたように、本発明の光学情報記録部材は、Te と、O と、Ni、Pt、Co、Cr のうちより選択された添加元素よりなり、添加元素の含有量を 3 ~ 38 atm % (その最も好ましい含有量は 8 ~ 35 atm %) 酸素の含有量を 20 ~ 60 atm % (その最も好ましい含有量は 30 ~ 55 atm %) とすることによつて従来の TeO_x 薄膜よりなる光学情報記録部材の記録速度および CN 比を大巾に向上すると共に、耐湿性のすぐれた光学情報記録部材を提供するすぐれた効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図：本発明の光学情報記録部材の一部断面
図

第 2 図：本発明の光学情報記録部材による情報

り元素分析した結果は、Te = 40 atm %, O = 42 atm %, Ni = 10 atm %, Co = 8 atm % であつた。また実施例 1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msec 後と 2 時後での CN 比は共に 57 dB で高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は○であつた。

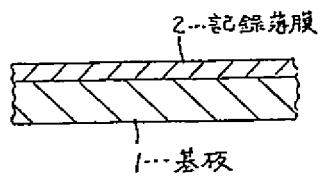
〔実施例 7 (1 源ソースによる場合) 〕 一つのソースのみから蒸着して Te-O-Ni 薄膜を得るために、出発原料として、 TeO_2 = 60 wt %, Ae = 10 wt %, Ni = 30 wt % を少量のアルコールを用いて混合し、粉末 25 g を電気炉により 700 °C で N_2 ガス気中において 2 時間焼成して TeO_2 の一部を Ae で還元し、この焼成物を粉碎し、プレスしてペレットを形成し、これを原料とした。この原料により実施例 1 と同様にアクリル樹脂基板上に、蒸着速度を 20 Å/S として蒸着し、1200 Å の記録薄膜を有する光ディスクを作製した。上記記録薄膜を AES により元素分析した結果は、Te = 57 atm %, O = 36 atm %, Ni =

の記録、再生装置の概略図

1 … 基板、 2 … 記録薄膜

代理人弁理士 芝 崎 政 信

第1図



第2図

